

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-245373

(43)Date of publication of application : 19.09.1997

(51)Int.Cl.

G11B 7/24

(21)Application number : 08-050199

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 07.03.1996

(72)Inventor : FUKUDA SHIN
MIYASHITA TAKEHIRO
UMEHARA HIDEKI
FUKUDA NOBUHIRO

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a highly reliable optical recording medium having excellent resistance against high temp. and high humidity and resistance against light by successively laminating a light-absorbing layer containing an org. dye, a metal light-reflecting layer comprising essentially silver formed sputtering, and a protective layer.

SOLUTION: A rewritable compact disk is produced by successively laminating a light-absorbing layer containing an org. dye, a light-reflecting layer and a protective layer on a transparent substrate. The light-absorbing layer is formed by applying a phthalocyanine dye by 2000rpm spin coating on a resin substrate having guide grooves and drying at 70° C for 2 hours to form a layer of 100nm thickness. Further, the light-reflecting layer is formed thereon by sputtering a silver indium alloy target containing 3-20wt.% indium to form a metal layer of 100nm thickness essentially comprising silver. Further, a UV-curing resin is applied by spin coating thereon and the resin is irradiated with UV rays to form the protective layer having 6µm thickness. Thereby, a highly reliable optical recording medium having excellent resistance against high temp. and high humidity and resistance against light can be produced at a low cost.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-245373

(43) 公開日 平成9年(1997)9月19日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 7/24	5 3 8	8721-5D	G 1 1 B 7/24	5 3 8 D

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-50199

(22) 出願日 平成8年(1996)3月7日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 福田 伸

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72) 発明者 宮下 武博

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72) 発明者 梅原 英樹

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【解決手段】 いわゆる、書き込み可能なコンパクトディスクであって、透明基板上に有機色素を含有する光吸収層、光反射層および保護層を順次積層してなる光記録媒体において、光反射層が銀を主成分とし、少なくともインジウムを3~20重量%含有していることを特徴する光記録媒体。

【効果】 耐高温・高湿性にならびに、耐光性の優れた高信頼性光記録媒体を低コストで提供することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板上に有機色素を含有する光吸収層、光反射層および保護層を順次積層してなる光記録媒体において、該光反射層が銀を主成分とし、少なくともインジウムを3～20重量%含有していることを特徴とする光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光記録媒体に関する。さらに詳しくは、いわゆるコンパクトディスク互換で書き込み可能な光ディスクに関し、すなわち、耐光性、耐高温・高湿性に優れる高信頼性かつ安価な光ディスクに関する。

【0002】

【従来の技術】コンパクトディスクで代表される光記録媒体は、記録容量が大きく、ソフトウェアパッケージとしての生産性が高いことから、従来、オーディオソフト、コンピューターソフト、電子出版の媒体として広く用いられている。従来のコンパクトディスクで代表されるような読みだし専用の光記録媒体を作製するには、その透明基板上に記録を転写するための金型が必要である。しかしながら、その金型を作製するコストが高いため、数百枚程度のディスク作製に際してはディスク一枚当たりのコストが相当高くなってしまふ。

【0003】この問題を解決するために、金型を介して記録ディスクの作製を行うのではなく、ディスクに直接記録することのできる記録可能領域を備える光記録媒体、即ち、コンパクトディスクレコーダブル（以下、CD-R）等として知られるレーザー光による記録可能な光記録媒体が開発されている。以下、CD-Rを例として説明を行う。CD-Rは記録可能であるとともに、再生専用コンパクトディスクと同等な反射率を有するので、情報を記録可能であるとともに、再生専用コンパクトディスクプレーヤーや読みだし専用コンパクトディスクドライブにより再生、読みだし可能であるという特徴を持つ。通常、CD-Rで代表されるような記録可能な光記録媒体は、透明基板上に、有機色素からなる光吸収層、金属からなる光反射層、および紫外線硬化樹脂からなる保護層を順次積層することにより作製される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】既に実用化、市販されているCD-Rにおいては、読み出し用の780nmの波長のレーザー光に対する65%以上の高反射率得ること、ならびに、光反射層のマイグレーションや化学反応に基づく反射率の低下を防止するために、光反射層として安定性を有する金および金を主成分として合金が使用されているが、金は高価であるために製造コスト削減を行う上での障害となっている。一方、製造コスト削減のために、金と同等な反射率を有する銀、アルミニウム、銅などの金属およびこれらを主成分とする合金を光反射

層として用いた場合には、マイグレーションや化学反応に基づく反射率の低下やエラーの増加などのディスク特性の経時を生じやすいため、長期の保存に耐え得るような高信頼性のCD-Rの作製は困難であった。また、銀を安定化させるために金や白金族を添加することが有効であるが、この方法では安価に製造するという意味が薄れてしまふ。

【0005】これに対して、耐食性向上のためにステンレス鋼などのような耐食性の合金を用いることが提案されているが、これらの多くは、耐食性を発揮するために必要な添加成分が多量となるために、合金の反射率が低く成ってしまう。また、防食機構が合金の表面に不導体皮膜を形成させるもので有るため、反射膜として用いた場合、反射率の低下は避けられなかった。さらに、金を用いた場合には、現在、記録ならびに読み出しに用いられていレーザー光の波長780nmより短波長となるに従って反射率が低下する。そのため、将来実用化が予想される、現行CD-Rより、より記録密度の高い光記録媒体においては、現在より、より短波長の記録および読みだし用のレーザーが用いられることが予想されるために、反射層として金を用いることは必ずしも好ましいことではなく、銀やアルミニウムのように可視光領域の全域に渡って高い反射率を有する金属を反射層として用いることが好ましい。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記従来技術を鑑みて発明されたものであり、高安定性を有する金を光反射層として用いた光記録媒体と同等の耐久性および信頼性を保持しつつ、金より安価な銀を光反射層として使用することを可能とすることにより記録可能光記録媒体を安価に製造するとともに、より広い波長範囲での光反射率を向上させることにより高密度記録に対応した光ディスクを提供することを目的とする。

【0007】本発明者らは上記問題について鋭意検討を重ねたところ、透明基板上に有機色素を含有する光吸収層、金属反射層からなる光記録媒体において、金属反射層に銀を主体とし、少なくともインジウムを3～20重量%含有する合金層を用いることにより、広波長範囲で高い反射率が得られかつ、優れた耐光性ならび耐湿熱特性を有する記録可能光記録媒体が作製可能であることを見出し本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、透明基板上に有機色素を含有する光吸収層、光反射層および保護層を順次積層してなる光記録媒体において、該光反射層が銀を主成分とし、少なくともインジウムを3～20重量%含有していることを特徴する光記録媒体に関するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明に用いる透明基板の材質としては、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、非晶質ポリオレフィン等のプラスチック、あるいはガラ

スのように可視光に対する光透過率の高い材料を好適に用いることができる。これらの透明基板は、通常、厚み1～2mm程度で、同心円状あるいは螺旋状に案内溝を形成したものが用いられる。

【0010】光吸収層の材質としては、周知のとおり、特に限定するものではなく有機色素であるフタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素、シアニン系色素、スクアリウム系色素、クロコニウム系色素、アズレニウム系色素、トリアリールアミン色素、アントラキノン系色素、含金属アゾ系色素、ジチオール金属錯体色素、インドアニリン金属錯体色素、分子間型CT色素等が好適であり、これらの色素を単独あるいは、2種類以上を混合して用いる。通常は、これらの色素材料に、劣化防止剤、バインダー等を添加して用いられることは当業者の理解するところである。フタロシアニン系色素の具体例としては、例えば、特開平3-62877号、特開平3-141582号、特開平3-215466号に記載されている色素が挙げられる。

【0011】有機色素を含有する光吸収層の形成方法としては、有機色素を有機溶媒に溶解し、透明基板上に直接あるいは他の層を介してスピンコートする方法を好適に用いることができる。光吸収層の膜厚は、記録に用いるレーザー光などの記録光のパワーに対する記録感度性能係数を考慮して、使用する波長、反射層の光学定数、光吸収層の材質に応じて適宜選択されることは当業者の容易に理解するところであり、通常は、10nm～5μmである。光吸収層の膜厚は、スピンコートにおいては有機色素を有機溶媒に溶解した液の濃度やスピンコート時の回転数等を適宜変更することにより、また、蒸着法を用いる場合には蒸着時間や蒸着時のパワーを適宜変更することにより容易に調整可能であることは、当業者の理解するところである。また、光吸収層は、透明基板の片面に設けても両面に設けても良い。

【0012】光反射層には、銀を主成分として、少なくともインジウムを3～20重量%含有した金属層を用いる。このことにより、銀を単体として用いる場合に比べて、耐湿熱性および耐光性が改善される。インジウムの添加量は、3～20重量%が好ましく、より好ましくは3～10重量%である。組成の確認は、蛍光X線分析法により容易に行うことができる。また、膜にした場合の深さ方向の分析は、スパッタ法を用いたオージェ電子分光法等により決定することもできる。光反射層を光吸収層上に直接または他の層を介して、スパッタリング法、真空蒸着法により形成され、50～200nmの膜厚の多結晶膜とするのが好適である。

【0013】合金のスパッタリング法による形成においては、ターゲットに合金を用いてスパッタする。一般にターゲットの組成と成膜された膜の組成は、偏析、選択スパッタリング、計測機器上の誤差等の原因により必ずしも完全に一致しないが、ターゲットの組成と膜の組

成に生じる差は本発明に大きな影響を与えるものではない。さらに必要に応じて、光反射層の表面に対してトリジアンチオール系化合物やベンゾイミダゾール系化合物で表面処理を行ってもよい。光反射層上に形成する保護層としては、アクリル系の紫外線硬化樹脂等の硬質性の材料を用いることが好ましい。通常、光反射層上に直接または他の層を介してスピンコート法により厚み2～20μmで塗布した後、紫外線照射により硬化させて形成される。

10 【0014】

【実施例】以下に、実施例および比較例を上げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない範囲で、以下の実施例に限定されるのではない。

実施例1

透明基板として記録可能コンパクトディスク用に周期的に蛇行したトラッキング溝を設けた直径120mm、厚さ1.2mmのポリカーボネート基板を用いた。光吸収層には、フタロシアニン系色素、すなわち、フタロシアニンを構成する4つのベンゼン環のそれぞれのα位に1つの1-イソプロピル-イソアミルオキシ基を有するPd・フタロシアニンの3.5重量%ジメチルシクロヘキサン溶液を、案内溝をもつポリカーボネート樹脂基板（直径120mmφ、厚さ1.2mmの円盤）に2000rpmでスピンコートし、70℃で2時間乾燥して100nmの膜厚の光吸収層を形成した。

【0015】該光吸収層上にバルザース社製スパッタリング装置(CDI-900)に、インジウムを3.2%重量含有する銀-インジウム合金のターゲットを取り付け、銀を主体と金属層を100nmスパッタし、光反射層を形成した。この光反射層の組成を蛍光X線により分析したところ、銀96.6重量%、インジウム3.4重量%であった。さらに、この反射層の上に紫外線硬化樹脂SD-17(大日本インキ化学工業製)をスピンコートした後、紫外線を照射して厚さ6μmの保護層を形成し、光記録媒体を作製した。

【0016】この光記録媒体を780nm半導体レーザーヘッドを搭載したフィリップス社製ライター(CDD-521)を用いて、線速度2.8m/s、レーザーパワー9.5mWでEFM信号を記録した。得られた光記録媒体について、温度85℃、湿度85%の条件で500時間の高温高湿試験を行い、また、5sun(500mW/cm²)の光照射試験を60℃で100時間行い、試験前後での反射率およびC1エラーの変化を測定した。その結果、高温高湿試験後においても、光照射試験後においても、わずかな反射率の低下とC1エラーの増加が見られただけであった。その結果を表1に示す。

【0017】実施例2

実施例1と、光反射層を形成する際のスパッタ装置のターゲットにインジウムを1.0.5重量%含有した合金を使用した以外は同様の手順で光記録媒体を作製した。光

反射層の組成を蛍光X線により分析したところ、銀89.2重量%、インジウム10.8重量%であった。さらに、この光記録媒体を実施例1と同様に評価したところ、わずかな反射率の低下とC1エラーの増加が見られただけであった。その結果を表1に示す。

【0018】実施例3

実施例1と、光反射層を形成する際のスパッタ装置のターゲットにインジウムを19.5重量%含有した合金を使用した以外は同様の手順で光記録媒体を作製した。光反射層の組成を蛍光X線により分析したところ、銀80.1重量%、インジウム19.9重量%であった。さらに、この光記録媒体を実施例1と同様に評価したところ、わずかな反射率の低下とC1エラーの増加が見られただけであった。その結果を表1に示す。

【0019】比較例1

実施例1と、光反射層を形成する際のスパッタ装置のターゲットにインジウムを1.8重量%含有した合金を使*

*用した以外は同様の手順で光記録媒体を作製した。光反射層の組成を蛍光X線により分析したところ、銀87.8重量%、インジウム2.2重量%であった。さらに、この光記録媒体を実施例1と同様に評価したところ、反射率の著しい低下とC1エラーの大幅な増加が見られた。その結果を表1に示す。

【0020】比較例2

実施例1と、光反射層を形成する際のスパッタ装置のターゲットにインジウムを30.2重量%含有した合金を使用した以外は同様の手順で光記録媒体を作製した。光反射層の組成を蛍光X線により分析したところ、銀69.5重量%、インジウム30.5重量%であった。さらに、この光記録媒体を実施例1と同様に評価したところ、反射率が65%未満とCD互換のために必要な特性を満足していなかった。

【0021】

【表1】

	反射率			C1エラー		
	試験前	高温高湿試験	光照射試験	試験前	高温高湿試験	光照射試験
実施例1	71	69	68	3	18	12
実施例2	70	69	68	2	10	6
実施例3	68	68	67	2	8	7
比較例1	71	65	63	3	188	191
比較例2	62	62	62	2	5	8

【0022】〔表1〕から次のことが明らかである。すなわち、実施例1～3より、少なくともインジウムを3～20重量%含有する銀を主体とする光反射層をもつ光記録媒体において、高温高湿試験後においても特性が劣化することがなく、また、光照射試験後でも特性が劣化しないことがわかる。また、インジウムの含有量が十分に多くない場合は、初期の反射率の高いものの、高温高湿試験後においても、光照射試験後においても特性が著しく劣化する。一方、インジウムの含有量が多すぎる ※

※と、高温高湿試験後および光照射試験でも安定であるが、初期の反射率がCD互換のために必要な65%に達していないことがわかる。

【0023】

【発明の効果】本発明によれば、耐高温・高湿性になり、耐光性の優れた高信頼性光記録媒体が低コストで製造可能となるために、工業上極めて有用な発明であると言わざるを得ないのである。

フロントページの続き

(72)発明者 福田 信弘
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内